Uzbek Journal of Physics

Vol.21(№6) 2019 PP.362-369

ТОНКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ФРАКТАЛЬНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ АГРЕГАТОВ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} НА ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ

У.К. Махманов[1], А.М. Коххаров[1], С.А. Бахрамов[1], Д. Эртс[2]

[1]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А. Арифова АН РУз, ул. Дурмон йули 33, Ташкент, Узбекистан; urol_m@mail.ru

[2]Институт химической физики Латвийского университета, Бульвар Райниса 19, Рига, Латвия

(Получена 09.10.2019)

Юқори аниқликдаги ёритувчи электрон ва атом кучли микроскопия методларида C_{60} фуллереннинг магнит аралаштиргич билан аралаштириб тайёрланган бинар (ксилол-тетрагидрофуран) органик эритувчилардаги эритмаларида синтезланган фуллерен агрегатларининг структуравий ва ўлчамли хусусиятлари тадқиқ қилинди. Эритмаларда катта (диаметри ≤600 нм) фрактал фуллерен *n*-C_{60} агрегатлари синтезининг аниқ физик механизмлари аниқланди ва эритмадан силлиқ диэлектрик слюда сиртига фуллереннинг наноўлчамли (~1.4 мкм гача қалинликда) қопламасини олиш методи таклиф этилди.

Методами просвечивающей электронной, а также атомно-силовой микроскопии высокого разрешения исследованы структурные особенности и размерные характеристики синтезированных агрегатов фуллерена C_{60} в бинарных смесях органических растворителей (ксилол-тетрагидрофуран), приготовленных неравновесным способом (перемешивание раствора C_{60} магнитной мешалкой). Установлены конкретные физические механизмы синтеза крупных (вплоть до ~600 нм в диаметре) фрактальных наноагрегатов фуллерена *n*-C_{60} в растворах, и предложен метод получения наноразмерных покрытий фуллерена (толщина до ~1.4 мкм) из раствора на плоской диэлектрической поверхности слюды.

The structural features and dimensional characteristics of aggregates of fullerene C_{60} synthesized in binary mixtures of organic solvents (xylene-tetrahydrofuran), which prepared by a non-equilibrium way (mixing of the C_{60} solution with a magnetic stirrer), were studied using high-resolution transmission electron and atomic force microscopy methods. The physical mechanisms of synthesis of large (up to ~600 nm in diameter) fractal nanoaggregates of fullerene *n*-C_{60} in solutions were established and the method for producing submicron fullerene coatings (thickness up to ~1.4 μm) from a solution on a plane dielectric surface of mica has been proposed.

I. ВВЕДЕНИЕ

Активный интерес к изучению физико-химических свойств и структурных особенностей наноразмерных объектов возник в конце XX века после экспериментального обнаружения целого ряда уникальных, ранее неизвестных, принципиально новых свойств твердотельных структур с нанометровыми (~10^{-7} см) геометрическими размерами как минимум в одном измерении [1–2]. При таких малых геометрических размерах исследуемых объектов согласно квантово-механическим представлениям ещё может проявляться их волновая природа, но всё же доминирующим является их «макромолекулярная» материальная природа.

На сегодняшний день можно смело утверждать, что развитие нанотехнологий открывает новые практические возможности в металлургии [3], в развитии

высокоэффективных методов обработки информации на новых принципах, получении электрической энергии [4], создании высокоэффективных инновационных наноструктурированных медицинских препаратов [5] и в ряде других актуальных областей.

Концепция установления наличия или отсутствия фрактальных свойств в структуре твердотельных материалов и её теоретическое обоснование впервые были предложены в работах [6-7], согласно которым фрактальные агрегаты твёрдотельных материалов, например, полупроводников и металлов, могут быть синтезированы только в неравновесных средах (например, в суспензиях ультрадисперсных порошков полупроводников и металлов в процессе теплового испарения жидкого носителя, а именно, использованного растворителя).

Отметим также, что с развитием нанотехнологий за последние полтора десятилетия возникла новая область науки и техники – наноэлектроника, основным предназначением которой является установление фундаментальных закономерностей и выявление физико-химических особенностей формирования наноразмерных структур в различных условиях их синтеза. При этом основными высокочувствительными инструментами служат хорошо известные методы малоуглового рассеяния нейтронов [8-9], сканирующей туннельной микроскопии [10-11], атомно-силовой микроскопии [12], просвечивающей микроскопии [13-14] и другие методы.

Целью данной работы является экспериментальное исследование процессов самоорганизации молекул фуллерена C_{60} в исходных молекулярных растворах, приготовленных неравновесным способом. Установление конкретных физических механизмов синтеза наноструктурированных пористых фрактальных агрегатов n-C_{60}, где n – количество молекул фуллерена в агрегате; получение тонкого покрытия из наноразмерных фрактальных агрегатов фуллерена на плоской диэлектрической поверхности слюды.

II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для достижения поставленной цели в ходе проведения экспериментов нами были использованы кристаллические порошки фуллерена C_{60} высокой очистки (>99.8% основного вещества) от производителя SES Research (США), а также органические растворители – ксилол (C_8H_{10}) марки «ос.ч.» и тетрагидрофуран (C_4H_8O) марки «ч.д.а.» от Sigma-Aldrich (США).

Фуллерен C_{60}, будучи полностью органической макромолекулой сферической формы с диаметром $d \approx 0.714$ нм, в отличие от своих аллотропных аналогов (графита, графена, алмаза и др.), сравнительно хорошо (в граммовых количествах) растворяется в одно- и двухкомпонентных слабополярных органических растворителях с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon < 20$. Растворимость фуллерена C_{60} при комнатной температуре в чистом ксилоле (~5.2 мг/мл) лучше, чем в чистом тетрагидрофуране (~ 0.006 мг/мл).

Взвешивание порошков кристаллического фуллерита C_{60} перед приготовлением исходных рабочих растворов фуллерена C_{60} производили с помощью электронных весов марки EP 214C (Ohaus Explorer Pro, Швейцария) с погрешностью менее 0.1 мг. Все описанные ниже эксперименты проводили при комнатной температуре ($T \sim 295 \pm 2$ K).

Для приготовления исходных неравновесных рабочих растворов фуллерена заданной концентрации C_{60} в стеклянную колбу, содержащую заранее взвешенную навеску кристаллического фуллерита C_{60}, добавляли необходимое количество ксилола и тетрагидрофурана. Далее смесь C_{60}+ксилол+тетрагидрофуран, находящаяся в герметично закрытой стеклянной колбе, растворялась неравновесным способом – непрерывным перемешиванием с помощью магнитной мешалки MS 11 H («WIGO», Латвия) с частотой 200 оборотов в минуту в течение 2 часов.

Спектры электронного поглощения растворов C_{60} регистрировали с использованием спектрометра марки UV-2700 UV-Vis со спектральным разрешением ~0.1 нм и сканированием по длине волны от 185 до 900 нм (Shimadzu, Япония). В экспериментах выдержку исходного рабочего раствора C_{60} проводили в темном месте, и раствор хранили в стеклянных колбочках с герметичными пробками с точной разметкой уровня жидкости, чтобы избежать испарения растворителя и изменений в исходной концентрации C_{60} при работе с ними.

Для выявления структурных особенностей и установления точных размерных характеристик синтезированных наноразмерных агрегатов *n*-C_{60} в растворах нами были использованы просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения (далее ПЭМ ВР) марки LEO-912 AB 291 (ZEISS, Германия) и атомно-силовой микроскоп (далее АСМ) марки «Solver Next» с атомарным разрешением (NT-MDT, Россия).

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано изменение спектров электронных поглощений в УФ видимой области спектра свежеприготовленных растворов фуллерена C_{60} в смешанном растворителе ксилол-тетрагидрофуран (в объемном соотношении 0.9:0.1) при различных концентрациях C_{60}. Можно отметить, что форма полосы

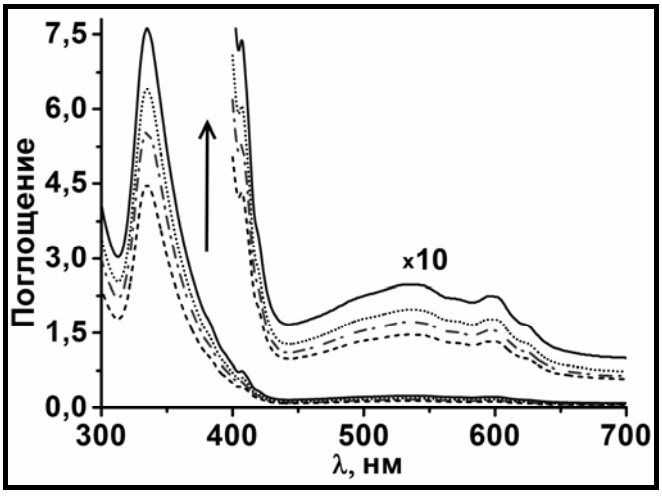


Рис. 1. Спектры электронных поглощений свежеприготовленных растворов фуллерена C_{60} в смешанном растворителе ксилол-тетрагидрофуран (в объемном соотношении 0.9:0.1) при различных исходных концентрациях фуллерена в направлении стрелки: 0.04 мг/мл, 0.12 мг/мл, 0.24 мг/мл и 0.36 мг/мл.

поглощения раствора C_{60} в смешанном растворителе ксилол-тетрагидрофуран сразу после его приготовления совпадает с формой спектра раствора C_{60} в чистом ксилоле.

Очевидно, что в коротковолновой части спектра возникают характерные полосы поглощения C_{60} с максимумами при ~334 нм ($11Ag–31T_{1u}$) и ~407 нм ($11Ag–11T_{1u}$), а в длинноволновой части спектра возникают полосы с максимумами при ~538 нм ($S_1 \rightarrow S_3$), ~598 нм ($S_0–S_1$) и ~625 нм ($h_u \rightarrow t_{1u}+T_u$). С ростом концентрации фуллерена в свежем растворе амплитуды оптических полос поглощения как в коротковолновом, так и в длинноволновом участках спектра быстро растут (см. рис. 1).

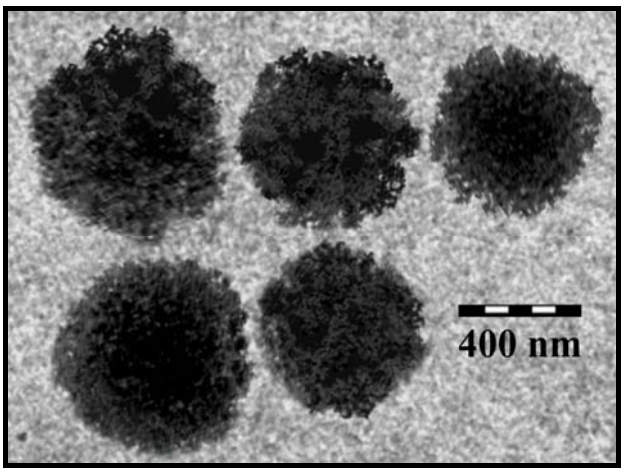


Рис. 2. Двумерный ПЭМ снимок структуры пористых наноразмерных фрактальных агрегатов *n*-C_{60}, синтезированных в исходном молекулярном растворе фуллерена C_{60} в смеси ксилол+тетрагидрофуран в объемной пропорции 0.9:0.1. Начальная концентрация C_{60} в растворе составляла ~2.24 мг/мл.

На рис. 2 представлен двумерный ПЭМ снимок пористых фрактальных агрегатов *n*-C_{60}, синтезированных в исходном молекулярном растворе фуллерена C_{60} в смеси двух органических растворителей, ксилола и тетрагидрофурана, в объемных пропорциях 0.9:0.1 соответственно. ПЭМ снимок наноагрегатов *n*-C_{60}, локализованных внутри раствора, был получен путём полного высокоскоростного (10^3 °C/сек) замораживания тонкого слоя рабочего раствора C_{60} парами жидкого азота при помощи специального автоматизированного устройства «Vitrification Robot» марки FP 5350/62 (ZEISS, Германия). Полученные таким образом экспериментальные результаты позволили нам установить, что процессы самосборки и самоорганизации молекул C_{60} в двухкомпонентных органических растворителях, также как и в однокомпонентном органическом растворителе [14], начинаются сразу же после приготовления исходных молекулярных растворов фуллерена. Далее, при хранении в течение ~5–6 часов покоящегося раствора C_{60} при комнатной температуре за счет процессов массопереноса в более концентрированном растворе синтезируются достаточно крупные наноструктурированные пористые фрактальные агрегаты фуллерена *n*-C_{60} с размерами в диаметре d ~ 500–600 нм (см. рис. 2).

Далее нас интересует вопрос о структурной устойчивости синтезированных в экспериментах наноразмерных агрегатов *n*-C_{60} вне растворителя. На рис. 3 показаны трёхмерные (3D) АСМ снимки фрактальных агрегатов *n*-C_{60}, перенесенных в

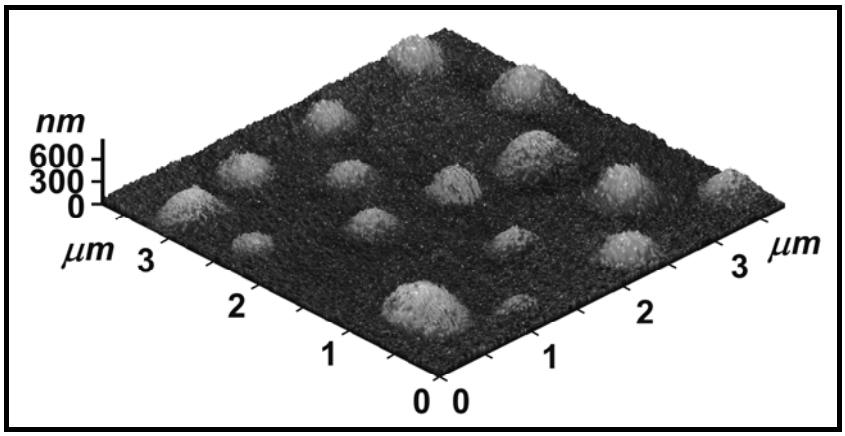


Рис. 3. Трёхмерный АСМ снимок пористых наноразмерных фрактальных агрегатов *n*-C_{60}, синтезированных в молекулярном растворе фуллерена C_{60} в смеси растворителей «ксилол+тетрагидрофуран» в объемной пропорции 0.9:0.1. Начальная концентрация C_{60} в растворе ~2.24 мг/мл.

капле раствора на поверхность плоской диэлектрической слюды. Снимок был получен после полного теплового испарения органических растворителей из капли молекулярного раствора C_{60} объемом $V \sim 100$ мкл при комнатной температуре. Видно, что наноагрегаты *n*-C_{60}, синтезированные в растворе фуллерена C_{60}, имеют пористую структуру и шарообразную форму.

Детальный анализ размерных характеристик и структурных особенностей наноагрегатов *n*-C_{60} на разных стадиях самоорганизации в растворах фуллерена позволил нам установить, что рост геометрических размеров агрегатов *n*-C_{60} в растворе, приготовленном неравновесным способом, происходит скачкообразно, что подтверждает фрактальный характер синтезированных крупных наноразмерных агрегатов *n*-C_{60} (см. рис. 2 и 3). В растворах фуллеренов C_{60} и C_{70} в низкополярных органических растворителях, приготовленных равновесным способом (без оказания прямых внешних воздействий на раствор), синтезировались только плотноупакованные мономолекулярные кристаллические агрегаты *n*-C_{60} и *n*-C_{70} небольших размеров – диаметром не более ~40 нм [14-15].

На рис. 4 представлен трёхмерный АСМ снимок полностью органического нанопокрытия размерами $x \times y = 3 \times 3$ мкм^2 и толщиной $z \approx 600$ нм, полученного нами при переносе на гладкую поверхность слюды одной капли насыщенного коллоидного раствора фуллерена (*n*-C_{60}) объёмом $V \sim 100$ мкл, содержащего фрактальные агрегаты *n*-C_{60} субмикронных размеров. Снимок был получен сразу же после полного теплового испарения органических растворителей (тетрагидрофурана и ксилола) из объёма капли коллоидного раствора фуллерена в течение $\Delta t \approx 15$ секунд. Видно, что полученное 3D нанопокрытие состоит только из одного слоя плотно расположенных друг к другу фрактальных агрегатов *n*-C_{60} субмикронных размеров.

Особо отметим, что синтезированные нами фрактальные агрегаты фуллерена *n*-C_{60} в смешанном растворителе ксилол+тетрагидрофуран (0.9:0.1 по объему) при хранении рабочего коллоидного раствора в течение не менее 4 месяцев в стеклянной колбе (в темном месте) остаются стабильными и не осаждаются на дно колбы.

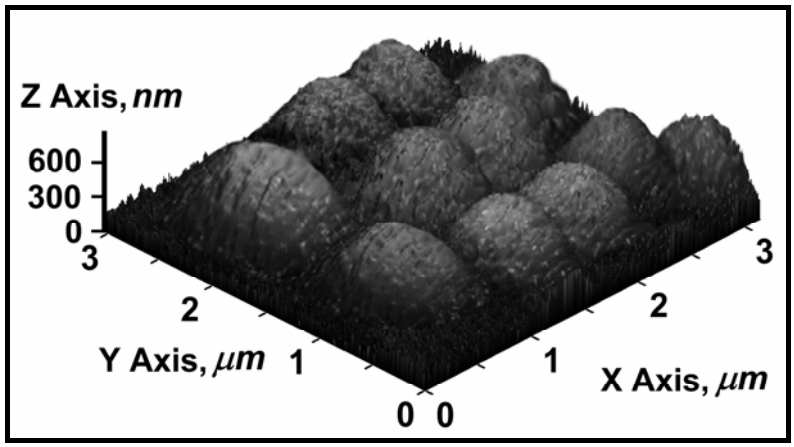


Рис. 4. Трёхмерный АСМ снимок нанопокрытия из одного слоя крупных наноструктурированных пористых фрактальных агрегатов *n*-C_{60}, синтезированных в молекулярном насыщенном растворе фуллерена C_{60} в смеси ксилол+тетрагидрофуран в объемной пропорции 0.9:0.1. Начальная концентрация C_{60} в растворе ~3.54 мг/мл.

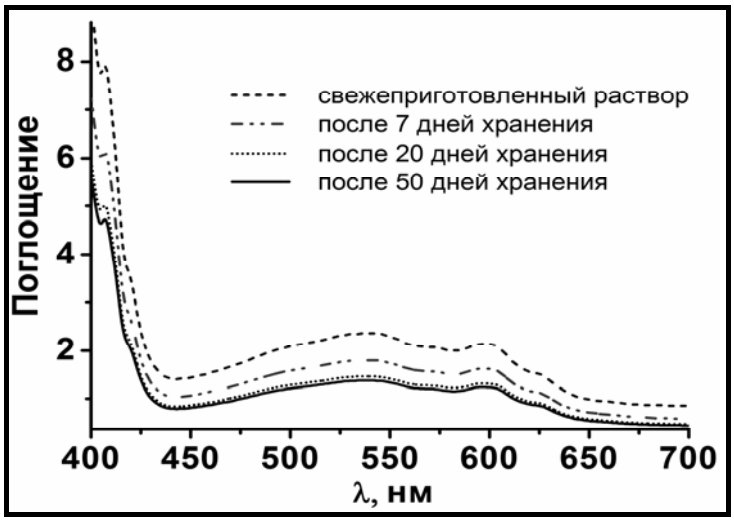


Рис. 5. Спектры электронных поглощений растворов фуллерена C_{60} в смеси ксилола с тетрагидрофураном (0.9:0.1 по объему) при различных сроках хранения исходного раствора в темном месте. Фиксированная концентрация фуллерена C_{60} в растворе была ~ 2.24 мг/мл.

На рис. 5 показаны измеренные электронные спектры поглощения растворов фуллерена C_{60} при фиксированной концентрации C_{60} (~2.24 мг/мл) в течение различных дней хранения исходного рабочего раствора в темном месте: сразу

после приготовления, спустя 7 дней, 20 дней и 50 дней. Видно, что после выдерживания исходного раствора C_{60} в течение длительного времени без перемешивания интенсивность спектра поглощения раствора полностью снижается, хотя раствор C_{60} в смешанном растворителе остаётся коллоидным, и полученный ПЭМ снимок также подтверждает возникновение коллоидных частиц C_{60} в растворе (см. рис. 2). Результаты показывают, что спектры электронных поглощений раствора C_{60} после выдерживания в течение 20 дней и 50 дней были практически неразличимы, и это позволяет нам сделать вывод, что синтезированные наноагрегаты фуллерена C_{60} в смешанном растворе (ксилола с тетрагидрофураном) достигают стабильности.

Таким образом, полученные фундаментальные экспериментальные результаты по процессам самоагрегации молекул фуллерена C_{60} в двухкомпонентных органических растворителях (ксилол+тетрагидрофуран) и предложенный в работе новый метод синтеза пористых органических фрактальных агрегатов нано- и субмикронных размеров в растворе могут найти достойное практическое применение в солнечной энергетике, при производстве лекарственных препаратов на основе фуллеренов и их эндо- и экзоэдральных производных, а также при проведении тонких биохимических и биофизических исследований в растворах наноразмерных частиц.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения установлены основные физические закономерности самоорганизации молекул фуллерена C_{60} в двухкомпонентных смесях органических растворителей (ксилол+тетрагидрофуран). Выявлены размерные характеристики и структурные особенности наноагрегатов *n*-C_{60}, синтезированных в исходном молекулярном растворе C_{60}. Предложен новый метод синтеза пористых фрактальных агрегатов *n*-C_{60} нано- и субмикронных размеров (вплоть до ~600 нм в диаметре) в смеси растворителей ксилол+тетрагидрофуран. Путем переноса наноразмерных фрактальных агрегатов фуллерена *n*-C_{60} из раствора на плоскую изотропную поверхность слюды установлена структурная стабильность синтезированных наноагрегатов *n*-C_{60} вне растворителя. Впервые на поверхности слюды получено полностью органическое покрытие, образованное только из одного слоя плотно расположенных к друг другу фрактальных агрегатов *n*-C_{60} субмикронных размеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований АН Республики Узбекистан (проект № ОТ-Ф2-51 на тему «Фундаментальные основы синтеза новых функциональных наноматериалов для оптоэлектроники и солнечной энергетики на основе фуллеренов и их производных»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu. Gogotsi, V. Presser. Carbon Nanomaterials (USA, CRC Press, 2017).
2. N. Tarasenka, A. Stupak, N. Tarasenko, S. Chakrabarti, D. Mariotti, Chem. Phys. Chem. **18**, No. 9, 1074 (2017).
3. П.К. Коротков, Т.А. Орквасов, В.А. Созаев, Письма в ЖТФ **32**, № 2, 28 (2006).

4. Y. Yang, G. Ruan, C. Xiang, G. Wang, J.M. Tour, J. Am. Chem. Soc. **136**, No. 17, 6187 (2014).
5. Е.А. Кизима, А.В. Томчук, М.В. Авдеев, Т.В. Тропин, В.Л. Аксёнов, М.В. Коробов, Укр. физ. жур. **60**, № 9, 835 (2015).
6. R. Jullien, Comm. Cond. Mat. Phys. **13**, No. 4, 177 (1987).
7. А.И. Олемской, А.Я. Флат, УФН **163**, № 12, 1 (1993).
8. Z. Luo, D. Marson, Q.K. Ong, A. Loiudice, J. Kohlbrecher, A. Radulescu, A. KrauseHeuer, T. Darwish, S. Balog, R. Buonsanti, D. Svergun, P. Posocco, F. Stellacci, Nature Communications **9**, 1343 (2018).
9. S. Kim, T.H. Kim, J. Huh, J. Bang, S.H. Choi, ACS Macro Lett. **4**, 417 (2015).
10. Q.K. Ong, J. Reguera, P.J. Silva, M. Moglianetti, K. Harkness, M. Longobardi, ACS Nano **7**, 8529 (2013).
11. M. Moglianetti, Q.K. Ong,·J. Reguera, K. Harkness, F. Stellacci, Chem. Sci. **5**, 1232 (2014).
12. M. Shibata, T. Uchihashi, T. Ando, R. Yasuda, Sci. Rep. **5**, 8724 (2015).
13. S.A. Bakhramov, A.M. Kokhkharov, E.A. Zakhidov, U.K. Makhmanov, S.P. Gofurov, Journal of the Korean Physical Society **64**, No.10, 1494 (2014).
14. U.K. Makhmanov, O.B. Ismailova, A.M. Kokhkharov, E.A. Zakhidov, S.A. Bakhramov, Physics Letters A **380**, No 24, 2081 (2016).
15. U.K. Makhmanov, O.B. Ismailova, A.M. Kokhkharov, S.A. Bakhramov, Bulletin of National University of Uzbekistan: Mathematics and Natural Sciences **1**, No 2, 66 (2018).